CANMET

RAPPORT 83-14F

Canada Centre for Mineral and Energy Technology

Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie

MP-2: UN MINERAI DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉ DE TUNGSTÈNE-MOLYBDÈNE

JUL 28 1984

MICROMEDIA

This document is an unedited interim report prepared primarily for discussion and internal reporting purposes. It does not represent a final expression of the opinion of the Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)

Ce document est un rapport provisoire non révisé et rédigé principalement aux fins de discussion et de documentation interne. Il ne représente nullement l'opinion définitive du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET)

H.F. STEGER ET W.S. BOWMAN

PROGRAMME DE RECHERCHE SUR LES MINÉRAUX
LABORATOIRES DES SCIENCES MINÉRALES

AOÛT 1983

25 pp

Energy, Mines and Resources Canada
Énergie, Mines et Ressources Canada

Canada

84- 3620 /

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1981

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agréés
et autres librairies

ou par la poste au:

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Hull, Québec, Canada K1A 0S9

CANMET
Énergie, Mines et Ressources Canada,
555, rue Booth
Ottawa, Canada K1A 0G1

ou chez votre libraire.

Nº de catalogue M38-13/83-14F
ISBN 0-660-91285-6

Canada: $3.00
Hors Canada: $3.60

Prix sujet à changement sans avis préalable.
Available in English.

MP-2: UN MINERAI DE RÉFÉRENCE CERTIFIÉ DE TUNGSTÈNE-MOLYBDÈNE/ MP-2: A CERTIFIED TUNGSTEN-MOLYBDENUM REFERENCE ORE

par/by

H.F. Steger* et/and W.S. Bowman**

SYNOPSIS

Un échantillon de 170 kg de minerai de tungstène-molybdène provenant de Mount Pleasant au Nouveau-Brunswick a été préparé comme matériau de référence de composition. Le MP-2 a été broyé à une granulométrie de moins 74 µm, mélangé en lot de minerai, embouteillé en unités de 200 g et soumis à des essais d'homogénéité quant à sa teneur en bismuth et en argent par des méthodes chimiques.

En vertu d'un programme analytique de "libre choix", 16 laboratoires ont soumis les résultats pour un ou plusieurs des éléments suivants: tungstène, molybdène, bismuth, argent et étain dans une bouteille de MP-2. Suite à une analyse statistique des données, les valeurs recommandées suivantes ont été attribuées: W, 0,65%; Mo, 0,281%; Bi, 0,246%; et Ag, 4,9 µg/g.

Une valeur provisoire de 0,043% a été attribuée à l'étain.

A 170-kg sample of a tungsten-molybdenum ore from Mount Pleasant, New Brunswick, has been prepared as a compositional reference material. MP-2 was ground to minus 74 µm, mixed in one lot, bottled in 200-g units and tested for homogeneity with respect to its bismuth and silver contents by chemical methods.

In a "free-choice" analytical program, 16 laboratories contributed results for one or more of tungsten, molybdenum, bismuth, silver and tin in one bottle of MP-2. Based on a statistical analysis of the data, the following recommended values were assigned: W, 0.65%; Mo, 0.281%; Bi, 0.246%; and Ag, 4.9 µg/g.

A provisional value of 0.043% was assigned for tin.

---

*Chercheur scientifique et **Technologue, Laboratoires des sciences minérales, CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa./*Research Scientist and **Technologist, Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada, Ottawa.

Nota: D'autres membres du personnel des Laboratoires des sciences minérales ont également contribué de façon significative à ce projet./Major contributions were also made by other staff members of the Mineral Sciences Laboratories.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SYNOPSIS	i
SYNOPSIS (anglais)	i
INTRODUCTION	1
PROVENANCE ET PRÉPARATION	1
PROGRAMME DE CERTIFICATION INTERLABORATOIRE	3
TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES	10
Détection des valeurs extrêmes	10
Estimation des valeurs de consensus et des limites de confiance à 95%	10
Critère de certification	10
DISCUSSION	11
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	14
ANNEXE A - CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ	A-15
ANNEXE B - LABORATOIRES PARTICIPANTS	B-21

TABLEAUX

N°		
1.	Composition minéralogique approximative	1
2.	Composition chimique approximative	2
3.	Granulométrie (criblage par voie humide)	2
4.	Valeurs recommandées et paramètres statistiques (valeurs extrêmes exclues)	3
5.	Valeur provisoire et paramètres statistiques pour l'étain (valeurs extrêmes exclues)	3
6a.	Résumé des méthodes analytiques pour le tungstène (valeurs extrêmes exclues)	4
6b.	Résumé des méthodes analytiques pour le molybdène (valeurs extrêmes exclues)	5
6c.	Résumé des méthodes analytiques pour le bismuth (valeurs extrêmes exclues)	6
6d.	Résumé des méthodes analytiques pour l'argent (valeurs extrêmes exclues)	6
6e.	Résumé des méthodes analytiques pour l'étain (valeurs extrêmes exclues)	7
7a.	Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le tungstène	7
7b.	Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le molybdène	8

TABLE DES MATIÈRES (suite)

N°		Page
7c.	Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le bismuth	8
7d.	Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour l'argent	9
7e.	Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour l'étain	9
8.	Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour MP-2	11
9.	Dispersion interlaboratoire et coefficient de variation intralaboratoire	12
10.	Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour le bismuth	A-17
11.	Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour l'argent (essai à température élevée-absorption atomique)	A-18
12.	Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour l'argent (décomposition à l'acide-absorption atomique)	A-19

FIGURES

1a.	Histogramme pour le tungstène	12
1b.	Histogramme pour le molybdène	13
1c.	Histogramme pour le bismuth	13
1d.	Histogramme pour l'argent	13
1e.	Histogramme pour l'étain	13

INTRODUCTION

Le mandat du Projet canadien de certification des matériaux de référence (PCCMR) est de fournir des minerais de référence de composition, des concentrés et des produits connexes, caractéristiques des gisements canadiens, à des laboratoires d'analyse associés à l'exploitation minière, à la métallurgie et aux sciences de la terre, produits qu'ils ne peuvent, en général, trouver ailleurs. L'une des facettes de ce mandat a été la préparation, la caractérisation et la certification du minerai de métal de base MP-2. Vous trouverez la description d'autres matériaux de référence certifiés dans un répertoire distribué par le CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (1).

Le matériau brut de MP-2 a été rassemblé au départ en vue d'obtenir une préparation optimale dans laquelle les teneurs en tungstène, molybdène et bismuth sont supérieures à celles du minerai de référence MP-1a (2). Le lancement ultérieur de l'exploitation de la source de ce matériau brut pour le tungstène et le molybdène semble suggérer que l'échantillon restant, entièrement préparé et maintenant désigné par le sigle MP-2, pourrait être certifié comme minerai de référence pour les éléments appropriés, exploités actuellement au gisement du Mount Pleasant.

Un programme interlaboratoire a été mené afin d'obtenir le dosage de ces cinq éléments par 16 laboratoires commerciaux, industriels et gouvernementaux qui ont utilisé les méthodes analytiques de leur choix. Les résultats devraient donc être représentatifs de l'état actuel de l'analyse de ces éléments.

PROVENANCE ET PRÉPARATION

Le matériel brut à partir duquel on a préparé le MP-2 a été donné au PCCMR en octobre 1978 par Billiton Exploration Company Limited; c'est un échantillon représentatif des gisements de minéralisation de wolframite-molybdénite-bismuth de Mount Pleasant (Nouveau-Brunswick). Ce matériau à été prélevé à la main par des géologues du CANMET à l'emplacement même de la mine (3).

Cet échantillon a été broyé à sec en mars 1980 à une granulométrie permettant de traverser le crible de 74 µm. Le minerai en poudre, d'un poids de 170 kg, a été poli dans un tonneau conique de 570 L pendant 8 h et embouteillé dans des flacons de 200 g.

Quinze flacons de MP-2 choisis au hasard et analysés pour le bismuth et l'argent par deux méthodes indépendantes, ont démontré qu'ils étaient suffisamment homogènes pour servir de

Tableau 1 - Composition minéralogique approximative

Minéral	% en poids
Quartz	70,0
Chlorite	10,0
Topaze	5,0
Lépidocrocite	5,0
Fluorine	2,0
Calcite	1,0
Wolframite	1,0
Loellingite	1,0
Sphalérite	0,7
Molybdénite	0,4
Bismuth	0,25
Chalcopyrite	0,23
Rutile	0,2
Bismuthinite	0,2
Pyrite	0,1
Monazite	0,1
Zircon	0,1
Galène	0,05

matériau de référence. Les résultats de la confirmation de l'homogénéité de P-2 sont communiqués à l'annexe A.

Les tableaux 1 à 3 donnent la composition minéralogique approximative, la composition chimique et la granulométrie.

Tableau 2 - Composition chimique approximative

Élément	% en poids
SiO_2	76,1
Al	5,4
F	4,1
Fe	3,7
Ca	2,7
W	0,65
S	0,7
Zn	0,4
Mo	0,28
Bi	0,25
Cu	0,9
As	0,2
Sn	0,04
Mg	0,04
Pb	0,04
Ag	4,9 µg/g
C (total)	0,02
H_2O (105°C)	<0,1

*Moyenne d'un minimum de deux déterminations ou valeurs certifiées

Tableau 3 - Granulométrie (criblage par voie humide)

Classe granulométrique (µm)	% en poids
-104 + 74	0,3
-74 + 55	17,0
-55 + 46	4,3
-46 + 37	11,0
-37	67,4

*Moyenne de déterminations identiques

PROGRAMME DE CERTIFICATION INTERLABORATOIRE

Les laboratoires qui ont participé à ce programme de certification sont énumérés à l'annexe B. On a attribué à chaque laboratoire un numéro de code qui ne correspond aucunement à leur ordre alphabétique. Les résultats du CANMET sont mentionnés comme ceux du laboratoire 1.

On a demandé à chaque laboratoire de refaire cinq fois le titrage du tungstène, du molybdène, du bismuth et de l'argent pour un flacon de MP-2 selon les méthodes de leur choix, et de communiquer les dosages bruts. Certains laboratoires ont également accepté de fournir les dosages pour l'étain. Lorsqu'un laboratoire envoyait pour un élément plusieurs résultats trouvés à partir de méthodes diverses, chaque ensemble a été considéré comme statistiquement indépendant.

Les résultats de la confirmation de l'homogénéité de MP-2 ont été pris en considération dans le programme. Toutefois, pour éviter tout biais dans les données statistiques, on n'a utilisé dans les calculs ultérieurs que cinq résultats, tirés au hasard dans un ensemble pour bismuth et dans chacun de deux ensembles de 45 dosages pour l'argent. Les valeurs recommandées pour le tungstène, le molybdène, le bismuth et l'argent sont rapportées au tableau 4. La valeur provisoire pour l'étain est donnée au tableau 5.

Les tableaux 6 et 7 résument les données de nature méthodologique et analytique.

Tableau 4 - Valeurs recommandées et paramètres statistiques (valeurs extrêmes exclues)

Élément	Nbre de laboratoires	Nbre de dosages	Moyenne totale	LC à 95% Faible	LC à 95% Élevé	σ_A
			% en poids			
W	13	75	0,65	0,63	0,67	0,009
Mo	15	90	0,281	0,271	0,291	0,004
Bi	11	65	0,246	0,239	0,252	0,003
Ag	11	74	4,9+	4,6+	5,2+	0,2+

+ µg/g

Table 5 - Valeur provisoire et paramètres statistiques pour l'étain (valeurs extrêmes exclues)

Nbre de laboratoires	5
Nbre de dosages	30
Moyenne totale ± intervalle de confiance à 95%	0,043 ± 0,005%
σ_A	0,002%

Tableau 6a - Résumé des méthodes analytiques pour le tungstène (valeurs extrêmes exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	N° de lab.	n	$\bar{x}$ (% en poids)
Colorimétrie	Fusion avec Na_2O_2 ou Na_2O_2 + Na_2CO_3; W réduit avec $SnCl_2$ et déterminé à l'état de complexe de thiocyanate	1b, 2, 13, 14	20	0,655
	Fusion avec $NaHSO_4$; Mo retiré par extraction avec du xanthate à partir d'une solution de 1,5 M HCl dans $CHCl_3$; W réduit avec $SnCl_4$ et déterminé à l'état de complexe de thiocyanate	1a	5	0,663
	Fusion avec $K_2S_2O_7$; W réduit avec SnO_2 et déterminé à l'état de complexe de thiocyanate	12, 15	10	0,677
	Un ou combinaison de HCl + HF + HNO_3 + H_2SO_4 + H_3PO_4; W réduit avec $SnCl_2$ et déterminé à l'état de complexe de thiocyanate	6, 7la, 7b	15	0,628
	HCl + HF + HNO_3 + $HClO_4$; extrait avec chlorure de sodium de tetraphenylarsonium - A.E. Affsprung et J.W. Murphy; Anal. Chim. Acta. 30, 501; (1964)	16	5	0,695
Analyse par fluorescence de rayons X	Mélange Somar	5	5	0,640
	Pastille avec 75% de SiO_2 + 5% de Fe_2O_3 + 20% Al_2O_3	10	6	0,584
Analyse par activation neutronique		3, 11	10	0,645

Tableau 6b - Résumé des méthodes analytiques pour le molybdène (valeurs extrêmes exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	N° de lab.	n	$\bar{x}$ (% en poids)
Analyse par absorption atomique	Un ou combinaison de HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$ + H_2SO_4; repris dans une dilution de HCl ou HNO_3	2, 4, 7a, 7b 9c, 11, 12, 14,16	45	0,275
	HCl + HNO_3 + $KClO_3$; reprise dans une dilution de HCl + $AlCl_3$	6, 13	10	0,299
	HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$; Mo séparé par double précipitation avec NaOH; repris dans une dilution de HCl	1b	5	0,298
	HCl + HNO_3 + HF + H_2SO_4 + Br_2; Sn et As volatilisés avec HBr; Mo et W extraits ensemble avec α-benzoinoxime dans $CHCl_3$; réépuisé avec ammoniac; Mo extrait à l'état de complexe de xanthate dans $CHCl_3$; réépuré avec HNO_3 + $HClO_4$ + H_2SO_4; solution finale 15% de HCl	1a	5	0,286
	Fusion avec Na_2O_2; repris dans une solution de 20% HCl + $AlCl_3$	10	5	0,294
	Pas de détail	8b	5	0,252
Analyse par fluorescence de rayons X	Mélange Somar	5	5	0,287
	Pas de détail	8a	5	0,266
Analyse par activation neutronique		3	5	0,300

Tableau 6c - Résumé des méthodes analytiques pour le bismuth (valeurs extrêmes exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	N° de lab.	n	$\bar{x}$ (% en poids)
Analyse par absorption atomique	Un ou combinaison de HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$ + H_2SO_4; solution finale entre 4 à 20% de HCl ou HNO_3	2, 4, 6, 7a, 7b, 11, 13, 14	40	0,245
	Un ou combinaison de HCl + HNO_3 + HF + $HClO_4$ + H_2SO_4; Bi coprécipité avec Fe_2O_3 hydraté; dissous dans une solution de HCl	1a, 16	10	0,240
	Fusion avec Na_2O_2 - Na_2CO_3; dissous dans une dilution de H_2SO_4	1b	5	0,255
	Pas de détail	8	5	0,248
Analyse par absorption atomique - sans flamme	HNO_3 + HF + $HClO_4$; repris dans 20% de HCl; évolution de BiH_3 avec $NaBH_4$; tube de quartz chauffé	12	5	0,255

Tableau 6d - Résumé des méthodes analytiques pour l'argent (valeurs extrêmes exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	N° de lab.	n	$\bar{x}$ (µg/g)
Essai à température élevée - analyse par absorption atomique	Essai à température élevée; bouton d'épreuve de Pb dissous dans HNO_3	1a, 2b, 16	15	4,87
Essai à température élevée	Pas de détail sur la détermination de l'argent	14a	4	3,98
Analyse par absorption atomique	Un ou combinaison de HCl + HF + HNO_3; solution finale entre 20-25% de HCl	1b, 2a, 6, 7a, 7b, 11, 13, 14b	40	5,10
	HNO_3 + HF; solution finale 1M de HNO_3	12	5	4,60
	Calciné à 600°C; HBr + Br_2; Ag extrait d'une solution ascorbique - KI dans un TOPO - MIBK	9	5	4,44
Plasma continu	HNO_3 digesté	5	5	5,00

Tableau 6e - Résumé des méthodes analytiques pour l'étain (valeurs extrêmes exclues)

Méthode	Décomposition, séparation, etc.	N° de lab.	n	$\bar{x}$ (% en poids)
Analyse par absorption atomique	Fusion avec Na_2O_2 + Na_2CO_3; Sn précipité sous forme d'oxide hydraté; redissous dans une dilution de HCl	1b	5	0,0488
	Fusion avec Na_2O_2 + Na_2CO_3; Sn extrait à l'état d'iode dans le toluène; épuré avec 10% H_2SO_4 - 50% HNO_3 - 10% HCl	1a	5	0,0404
	Fusion avec Na_2O_2; mesuré dans 4% de HCl	13	5	0,0488
Analyse par absorption atomique - sans flamme	Calciné à 650°C; fusion avec $LiBO_2$; repris dans une solution de 2% HCl; évaluation de l'hydrure d'étain; tube de quartz chauffé	12	5	0,0379
Analyse par fluorescence de rayons X	Mélange Somar	5	5	0,0402
	Pas de détail	2	5	0,0436

Tableau 7a - Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le tungstène

						Moyenne	É-T
Lab 1 (COLOR)	0,664	0,662	0,673	0,657	0,659	0,6630	0,0062
Lab 1 (COLOR)	0,634	0,643	0,648	0,641	0,651	0,6434	0,0066
Lab 2 (COLOR)	0,654	0,662	0,658	0,658	0,646	0,6556	0,0061
Lab 3 (NAA)	0,6610	0,6290	0,6390	0,6240	0,6320	0,6370	0,0145
Lab 5 (XRF)	0,653	0,631	0,637	0,622	0,657	0,6400	0,0148
Lab 6 (COLOR)	0,65	0,63	0,65	0,64	0,72†	0,6580	0,0356
Lab 7 (COLOR)	0,604	0,599	0,617	0,609	0,610	0,6078	0,0068
Lab 7 (COLOR)	0,608	0,599	0,629	0,633	0,628	0,6194	0,0150
*Lab 8 (XRF)	0,48	0,50	0,55	0,52	0,47	0,5040	0,0321
*Lab 9 (XRF)	0,80	0,86	0,84	0,84	0,78	0,8240	0,0329
Lab 10 (XRF)	0,603	0,595	0,568	0,578	0,584	0,5838	0,0131
	0,575						
Lab 11 (NAA)	0,670	0,674	0,671	0,664	0,671	0,6700	0,0037
Lab 12 (COLOR)	0,72	0,72	0,73	0,73	0,72	0,7240	0,0055
Lab 13 (COLOR)	0,668	0,670	0,671	0,671	0,673	0,6706	0,0018
Lab 14 (COLOR)	0,634	0,642	0,653	0,662	0,661	0,6504	0,0122
Lab 15 (COLOR)	0,64	0,63	0,62	0,65	0,61	0,6300	0,0158
Lab 16 (COLOR)	0,694	0,686	0,709	0,689	0,697	0,6950	0,0089

*Ensemble de valeurs extrêmes

†Valeurs extrêmes

Tableau 7b - Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le molybdène

						Moyenne	É-T
Lab 1 (AA)	0,289	0,288	0,280	0,287	0,288	0,2864	0,0036
Lab 1 (AA)	0,298	0,285	0,294	0,299	0,312	0,2976	0,0098
Lab 2 (AA)	0,316	0,317	0,317	0,321	0,316	0,3174	0,C021
Lab 3 (NAA)	0,3010	0,2990	0,3010	0,2980	0,3010	0,3000	0,0014
Lab 4 (AA)	0,263	0,257	0,264	0,255	0,261	0,2600	0,0039
Lab 5 (XRF)	0,286	0,287	0,288	0,285	0,287	0,2866	0,0011
Lab 6 (AA)	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,2900	0,0000
Lab 7 (AA)	0,273	0,275	0,283	0,279	0,281	0,2782	0,0041
Lab 7 (AA)	0,281	0,279	0,281	0,278	0,283	0,2804	0,0019
Lab 8 (XRF)	0,25	0,26	0,27	0,29	0,26	0,2660	0,0152
Lab 8 (AA)	0,2389	0,2529	0,2558	0,2577	0,2562	0,2523	0,0077
Lab 9 (AA)	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,2780	0,0045
*Lab 9 (XRF)	0,75	0,78	0,78	0,75	0,78	0,7680	0,0164
Lab 10 (AA)	0,29	0,30	0,29	0,30	0,29	0,2940	0,0055
Lab 11 (AA)	0,274	0,272	0,278	0,274	0,271	0,2738	0,0027
Lab 12 (AA)	0,244	0,249	0,244	0,242	0,238	0,2434	0,0040
Lab 13 (AA)	0,310	0,306	0,312	0,309	0,307	0,3088	0,0024
Lab 14 (AA)	0,265	0,263	0,265	0,255	0,258	0,2612	0,0045
Lab 15 (AA)	0,23	0,23				0,2300	0,0000
Lab 16 (AA)	0,285	0,287	0,287	0,285	0,288	0,2864	0,0013

*Ensemble de valeurs extrêmes

Tableau 7c - Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour le bismuth

						Moyenne	É-T
Lab 1 (AA)	0,246	0,249	0,248	0,250	0,250	0,2486	0,0017
Lab 1 (AA)	0,246	0,254	0,257	0,252	0,251	0,2520	0,0041
Lab 2 (AA)	0,233	0,240	0,235	0,238	0,238	0,2368	0,0028
Lab 4 (AA)	0,260	0,254	0,256	0,257	0,257	0,2568	0,0022
*Lab 5 (XRF)	0,292	0,302	0,290	0,296	0,291	0,2942	0,0049
Lab 6 (AA)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,2500	0,0000
Lab 7 (AA)	0,235	0,231	0,233	0,232	0,236	0,2334	0,0021
Lab 7 (AA)	0,250	0,242	0,243	0,250	0,245	0,2460	0,0038
Lab 8 (AA)	0,2448	0,2442	0,2531	0,2469	0,2500	0,2478	0,0037
*Lab 9 (XRF)	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	0,3520	0,0045
Lab 11 (AA)	0,246	0,246	0,244	0,244	0,244	0,2448	0,0011
Lab 12 (AA)	0,260	0,256	0,260	0,250	0,250	0,2552	0,0050
Lab 13 (AA)	0,265	0,263	0,263	0,264	0,262	0,2634	0,0011
Lab 14 (AA)	0,230	0,230	0,230	0,225	0,230	0,2290	0,0022
Lab 16 (AA)	0,230	0,227	0,231	0,232	0,232	0,2304	0,0021

*Ensemble de valeurs extrêmes

Tableau 7d - Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour l'argent

						Moyenne	É-T
Lab 1 (FA-AA)	4,75	4,78	4,88	4,80	4,83	4,8080	0,0497
Lab 1 (AA)	5,2	5,4	5,5	5,4	5,8	5,4600	0,2191
Lab 2 (AA)	4,8	5,0	4,9	4,8	4,7	4,8400	0,1140
Lab 2 (FA-AA)	4,8	5,1	4,1	5,1	5,1	4,8400	0,4336
Lab 5 (PLASMA)	4,8	4,9	5,1	5,1	5,1	5,0000	0,1414
Lab 6 (AA)	4,0	3,9	4,0	4,0	4,0	3,9800	0,0447
Lab 7 (AA)	5,3	5,3	5,2	5,3	5,4	5,3000	0,0707
Lab 7 (AA)	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2000	0,0000
*Lab 8 (AA)	8,3	4,8	5,2	8,6	8,5	7,0800	1,9071
Lab 9 (AA)	5,1	5,1	4,1	4,1	3,8	4,4400	0,6148
Lab 11 (AA)	5,97	5,98	5,96	5,98	5,96	5,9700	0,0100
Lab 12 (AA)	4,75	4,50	4,62	4,50	4,62	4,5980	0,1040
Lab 13 (AA)	5,44	5,44	5,59	5,82	5,41	5,5400	0,1716
Lab 14 (FA-G)	3,8	3,8	3,8	4,5		3,9750	0,3500
Lab 14 (AA)	4,1	4,6	4,5	4,6	4,6	4,4800	0,2168
Lab 16 (FA-AA)	5,0	4,9	4,9	5,0	5,0	4,9600	0,0548

*Ensemble de valeurs extrêmes

Tableau 7e - Résultats de laboratoire, moyennes et écarts-types pour l'étain

						Moyenne	É-T
Lab 1 (AA)	0,044	0,039	0,041	0,039	0,039	0,0404	0,0022
Lab 1 (AA)	0,044	0,047	0,054	0,048	0,051	0,0488	0,0038
Lab 2 (XRF)	0,045	0,044	0,044	0,042	0,043	0,0436	0,0011
Lab 5 (XRF)	0,040	0,042	0,040	0,039	0,040	0,0402	0,0011
*Lab 9 (XRF)	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12	0,1200	0,0071
Lab 12 (AA)	0,0389	0,0377	0,0372	0,0372	0,0383	0,0379	0,0007
Lab 13 (AA)	0,050	0,048	0,049	0,050	0,047	0,0488	0,0013

*Ensemble de valeurs extrêmes

TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

DÉTECTION DES VALEURS EXTRÊMES

Tous les ensembles de dosages qui, pour des raisons méthodologiques, nous ont semblé suspects, ont été rejetés. De plus, les ensembles de résultats dont la différence des moyennes excédait deux fois l'écart-type de la valeur moyenne calculée initialement n'ont pas été retenus dans les calculs ultérieurs afin de ne pas introduire un biais dans les données d'observation. Tous les résultats rejetés sont identifiés au tableau 7.

ESTIMATION DES VALEURS DE CONSENSUS ET DES LIMITES DE CONFIANCE À 95%

Pour l'estimation de la valeur de consensus et de la variance, on a fait appel à une technique d'analyse de variance à une voie. Dans cette approche, on considère que les résultats du programme de certification donnés ici ne sont qu'un échantillon de l'ensemble universel des résultats possibles. On a présumé que les données analytiques s'ajustaient au modèle suivant (4):

$$x_{ij} = \mu + y_i + e_{ij}$$

où

x_{ij} = le j^e résultat de l'ensemble i,
μ = la valeur de consensus vraie,
y_i = l'écart entre la moyenne de résultats de l'ensemble i ($\bar{x}_i.$) et μ,
et
e_{ij} = l'écart entre x_{ij} et $\bar{x}_i.$

On a retenu également l'hypothèse que y_i et e_{ij} sont distribués selon une répartition normale de moyenne nulle et de variance respective de ω^2 et σ^2. La signification de ω^2 est trouvée en comparant le rapport du carré moyen entre ensembles au carré moyen intra-ensemble, avec la valeur statistique F pour le niveau de confiance à 95% et les degrés de liberté appropriés.

La valeur de concensus pour le modèle retenu est estimée par la moyenne globale $\bar{\bar{x}}..$ exprimée par l'équation:

$$\bar{\bar{x}}.. = \sum_i^k \sum_j^{n_i} x_{ij} \Big/ \sum_i^k n_i$$

où

n_i = le nombre de résultats dans l'ensemble i,
et
k = le nombre d'ensembles.

La valeur de σ^2 est approchée par s_1^2 exprimée grâce à:

$$s_1^2 = \sum_i^k \sum_j^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i.)^2 \Big/ \sum_i^k n_i - k.$$

La valeur de ω^2 est estimée par:

$$\omega^2 = (s_2^2 - s_1^2) \quad \frac{1}{k-1} \Big/ \sum_i^k n_i - \sum_i^k n_i^2 / \sum_i^k n_i$$

où

$$s_2^2 = \sum_i^k n_i (\bar{x}_i. - \bar{\bar{x}}..)^2 \Big/ k-1.$$

La variance de la moyenne totale est donnée par

$$V[\bar{\bar{x}}..] = \left(\sum_i^k n_i^2 / (\sum_i^k n_i)^2 \right) \omega^2 + \left(1/\sum_i^k n_i \right) \sigma^2$$

et les limites de confiance à 95% $\bar{\bar{x}}..$ sont

$$\bar{\bar{x}}.. \pm t_{0,975,\,(k-1)} \sqrt{V[\bar{\bar{x}}..]}$$

À remarquer que les limites de confiance à 95% s'interprètent ainsi: si on répétait 100 fois le programme de certification, la moyenne totale devrait dans 95% des cas être comprise entre les limites susmentionnées.

L'écart-type intra-ensemble moyen, σ_A, est une mesure de la précision moyenne entre les flacons, déterminée par les méthodes analytiques employées. Ceci implique donc qu'un laboratoire qui utilise une méthode de moyennage ou, une méthode ayant une meilleure reproductibilité, devrait obtenir des résultats particuliers pour un élément certifié donné, dont la précision est au moins comparable à la valeur σ_A déclarée.

CRITÈRE DE CERTIFICATION

Le rapport de l'écart-type interlaboratoire à l'écart-type intralaboratoire, σ_B/σ_A, où

$$\sigma_B = \sqrt{\Sigma (\bar{x}..-x_{i.})^2/k-1}$$

est une mesure de la qualité des données de certification pour les matériaux de référence du PCCMR (5). La limite supérieure admissible pour σ_B/σ_A est 3 pour tous les éléments à l'exception de l'uranium, pour lequel une limite supérieure de 2 est plus réaliste.

Le critère de certification d'un élément dans un matériau de référence est RP, c'est-à-dire le pourcentage des ensembles de résultats qui doivent être rejetés pour obtenir une valeur de σ_B/σ_A égale ou inférieure à la limite supérieure admissible. RP ne doit pas dépasser 15%.

On a regroupé au tableau 8 les valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour le tungstène, le molybdène, le bismuth, l'argent et l'étain de MP-2.

Tableau 8 - Valeurs de σ_B/σ_A et de RP pour MP-2

Élément	Nombre d'ensembles de résultats	σ_B/σ_A Tous les résultats	σ_B/σ_A Final	RP %
W	17	4,79	2,47	17,6
Mo	20	5,01	2,77	26,3
Bi	15	10,50	2,53	33,3
Ag	16	2,55	2,55	0,0
Sn	6	2,71	2,71	0,0

DISCUSSION

Le tableau 6 est un classement par méthodes d'analyse des résultats analytiques obtenus. On y distingue clairement les diverses étapes de décomposition, de séparations et de détermination.

On s'aperçoit immédiatement à la consultation de ce tableau que le tungstène, le molybdène et le bismuth ont surtout été analysés par une seule technique, c'est-à-dire la colorimétrie pour le tungstène et la spectrométrie par absorption atomique pour les deux autres éléments. L'écart-type intralaboratoire moyen n'est donc valable que pour la technique la plus fréquente.

TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE ET BISMUTH

Les valeurs de σ_B/σ_A et de RP du tableau 8 portent à croire que ces éléments ne devraient pas être certifiés dans MP-2. Le tableau 9 résume les valeurs de la dispersion interlaboratoire données par:

$$2\ t_{0,975,\ (k-1)} \sqrt{V[\bar{x}..]}\ \times 100\% \Big/ \bar{x}..$$

et du coefficient de variation intralaboratoire moyen, $\overline{LV}$, exprimé par

$$\sigma_A \times 100\% \ / \ \bar{x}..$$

pour les analyses interlaboratoires du tungstène, du molybdène et du bismuth dans le matériau de référence MP-1 (6), dans le matériau de remplacement préparé récemment MP-1a (2) et dans MP-2. Ces trois matériaux proviennent tous du même gisement de minéralisation du complexe wolframite-molybdène-bismuth zoné par de la sphalérite-galène. La complexité chimique de ces matériaux peut être à l'origine de l'apparition d'inter-

férences entre éléments qui ne devraient pas modifier l'accord interlaboratoire, mais seulement la précision intralaboratoire. De plus, la composition minéralogique exige que l'on veille très attentivement à ce que les décompositions soient complètes.

Le tungstène n'est pas certifiable d'après le critère RP du MP-1 ou du MP-2, et le fait qu'il le soit dans MP-1a s'explique par une absence manifeste d'un consensus observable dans l'histogramme des résultats analytiques. Pour MP-1, le molybdène et le bismuth sont certifiables d'après le critère RP, mais seulement à cause de la faible précision intralaboratoire. Pour MP-1a, l'accord interlaboratoire est meilleur que celui pour MP-1, mais la nette amélioration de la précision intralaboratoire fait en sorte que le molybdène et le bismuth ne sont plus certifiables d'après le critère RP.

On observe la même situation pour MP-2, dans lequel l'accord interlaboratoire est acceptable pour ces éléments de même que pour le tungstène, mais dont la très bonne précision intralaboratoire a pour conséquence de rendre ces éléments incertifiables d'après le critère RP. Bien qu'il n'y ait aucune raison de contester les faibles valeurs de σ_A trouvées pour MP-2, il est malheureux qu'on n'ait pas plus de résultats pour le tungstène, le molybdène et le bismuth établis par au moins une autre méthode que la méthode de la spectrométrie par absorption atomique.

Le CANMET a analysé un grand nombre d'échantillons provenant de la région de Mount Pleasant, la source de la série MP, et cela depuis le début des années 60. Ce sont des échantillons difficiles à caractériser notamment pour ce qui est du tungstène, du molybdène et du bismuth. Evidemment, c'est ce que viennent confirmer les résultats des programmes de certification de ces éléments pour MP-1, MP-1a et MP-2. Pour cette raison, le Projet de certification canadien des matériaux de référence considère que l'application rigoureuse du critère RP pour la certification de MP-2 n'est pas judicieuse et que le tungstène, le molybdène et le bismuth devraient être certifiés. Les histogrammes des résultats pour ces éléments sont reproduits aux figures 1a à 1c.

ARGENT

Au tableau 8 on montre que l'argent peut être certifié conformément au critère RP. L'histogramme des résultats de l'argent est représenté à la figure 1d.

Tableau 9 - Dispersion interlaboratoire et coefficient de variation intralaboratoire

Élément	MR	$\bar{x}$ %	Dispersion interlaboratoire (%)	Coefficient de variation intralaboratoire (%)
W	MP-1[a]	0,021	57,09	7,07
	MP-1a[a]	0,040	20,61	4,65
	MP-2	0,65	6,01	1,46
Mo	MP-1	0,014	13,16	7,62
	MP-1a	0,029	8,00	1,98
	MP-2	0,281	6,88	1,53
Bi	MP-1	0,024	16,02	5,56
	MP-1a	0,032	11,82	2,70
	MP-2	0,246	5,20	1,00

[a]Non certifié

ÉTAIN

On ne donne pour l'étain qu'une valeur provisoire parce que seulement cinq laboratoires nous ont comminuqué les résultats. Pour obtenir un consensus, il est nécessaire d'avoir au moins 10 laboratoires (5). L'histogramme des résultats de l'étain est reproduit à la figure 1e.

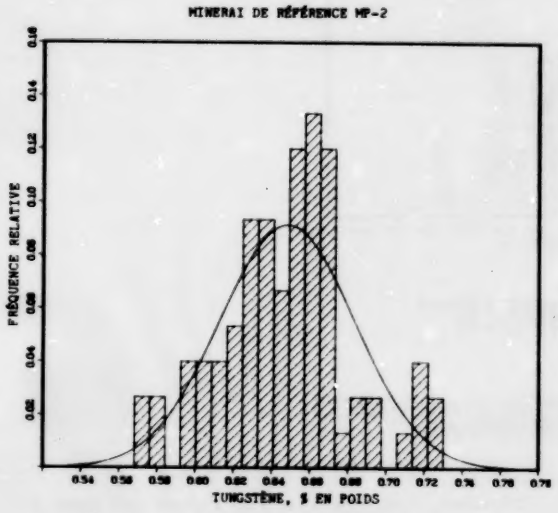

Fig 1a - Histogramme pour le tungstène

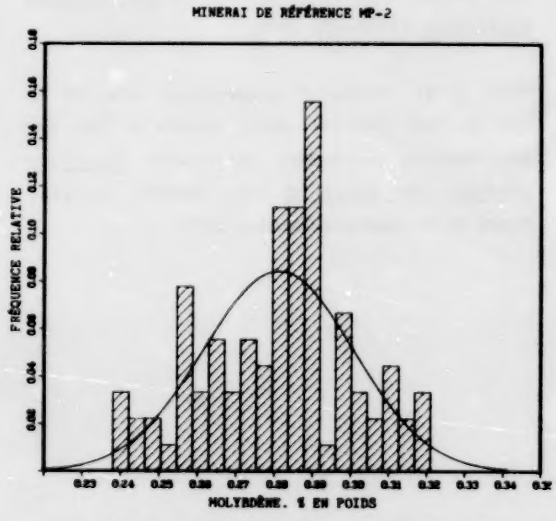

Fig 1b - Histogramme pour le molybdène

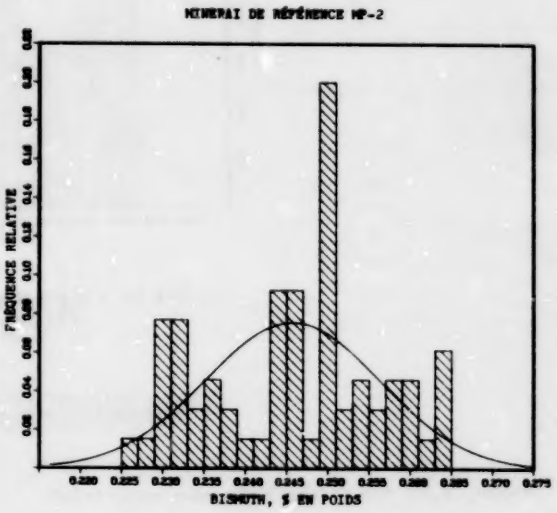

Fig 1c - Histogramme pour le bismuth

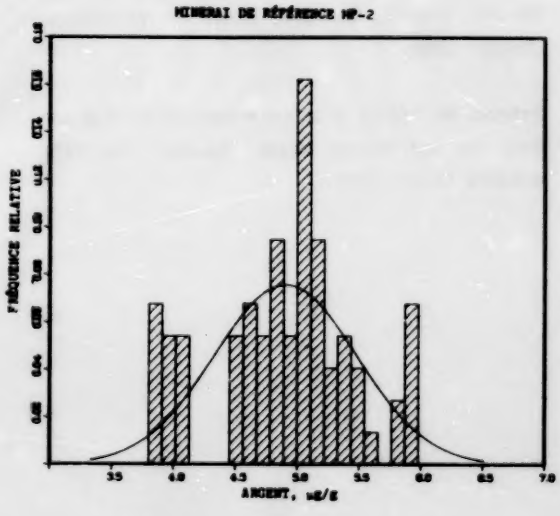

Fig 1d - Histogramme pour l'argent

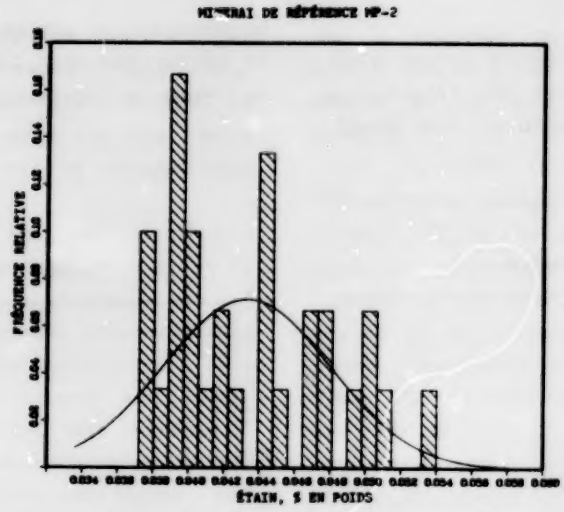

Fig le - Histogramme pour l'étain

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Steger, H.F. "Certified reference materials"; Rapport de CANMET 83-3E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1983.

2. Steger, H.F. et Bowman, W.S. "MP-1a: A certified reference ore"; Rapport de CANMET 82-14E; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1982.

3. Petruk, W. "Field trip to Brunswick Mining and Smelting and to the Mount Pleasant deposit"; octobre 10-20; 1979.

4. Brownlee, K.A. "Statistical theory and methodology in science and engineering"; John Wiley and Sons, Inc., New York; 1960.

5. Steger, H.F. "A re-assessment of the criterion for certifiability in CCRMP"; Geostandards Newsletter VI:17-23; 1982.

6. Faye, G.H. "Zinc-tin-copper-lead ore, MP-1: Its characterization and preparation for use as standard reference material"; Direction générale des mines TB 155; CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada; 1972.

ANNEXE A

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

CONFIRMATION DE L'HOMOGÉNÉITÉ

L'homogénéité de MP-2 a été confirmé par Bondar-Clegg & Company Limited, Ottawa (Ontario), à la suite de trois analyses identiques pour le bismuth et l'argent de 15 flacons choisis parmi un ensemble de 780 flacons. Le nombre total a été divisé en 15 lots de 52 flacons. Le numéro de code du premier flacon a été tiré au hasard dans le premier lot. Les numéros de code des flacons restants ont été trouvés en ajoutant 52 au numéro de code du flacon précédent. Les résultats sont illustrés aux tableaux 10 et 11.

On a fait appel à une technique d'analyse de variance à une voie pour évaluer l'homogénéité (4). Ici, le rapport du carré moyen entre flacons au carré moyen dans un flacon est comparé à la valeur statistique F au niveau de probabilité à 95%. On n'a rien trouvé qui indiquerait des hétérogénéités flacon à flacon pour le bismuth ou l'argent.

Tableau 10 - Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour le bismuth

	Bi (% en poids)			
N° de flacon	Individuel			Moyenne
42	0,242	0,244	0,244	0,243
94	0,239	0,233	0,238	0,236
146	0,236	0,244	0,240	0,240
198	0,243	0,233	0,237	0,237
250	0,240	0,234	0,236	0,237
302	0,235	0,234	0,235	0,235
354	0,233	0,234	0,234	0,234
406	0,237	0,240	0,241	0,239
458	0,243	0,243	0,237	0,241
510	0,241	0,238	0,239	0,239
562	0,238	0,233	0,243	0,238
614	0,233	0,235	0,238	0,235
666	0,238	0,238	0,240	0,239
718	0,239	0,239	0,239	0,239
770	0,237	0,233	0,242	0,237
			Moyenne totale =	0,238

Tableau de l'analyse de variance pour le bismuth

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre flacons	14	$1,807 \times 10^{-5}$
Intraflacon	30	$9,222 \times 10^{-6}$
Total	44	
Valeur F calculée	= 1,96	
F,95(14,30)	= 2,037	

L'hypothèse nulle à l'effet qu'il n'y ait pas de différence entre les flacons est acceptée pour le bismuth

Tableau 11 - Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour l'argent (essai à température élevée - absorption atomique)

	Ag (µg/g)			
N° de flacon	Individuel			Moyenne
42	4,5	4,5	4,8	4,6
94	4,1	4,8	4,8	4,6
146	4,5	4,5	4,8	4,6
198	4,5	4,8	4,8	4,7
250	5,1	5,1	4,1	4,7
302	5,1	5,5	5,5	5,4
354	5,1	4,8	5,5	5,1
406	4,8	4,5	4,8	4,7
458	5,5	4,5	4,1	4,7
510	5,1	4,5	4,8	4,8
562	4,8	4,8	4,8	4,8
614	5,5	4,8	4,5	5,3
666	5,5	4,8	4,1	4,8
718	4,8	4,8	4,1	4,6
770	4,5	4,5	5,1	4,7
			Moyenne totale =	4,8

Tableau de l'analyse de variance pour l'argent

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre flacons	14	$1,707 \times 10^{-1}$
Intraflacon	30	$1,673 \times 10^{-1}$
Total	44	
Valeur F calculée	= 1,020	
F,95(14,30)	= 2,037	

L'hypothèse nulle à l'effet qu'il n'y ait pas de différence entre les flacons est acceptée pour l'argent

Tableau 12 - Confirmation de l'homogénéité de MP-2 pour l'argent (décomposition à l'acide-absorption atomique)

	Ag (ug/g)			
N° de flacon	Individuel			Moyenne
42	4,8	4,8	4,8	4,8
94	4,8	4,9	4,9	4,9
146	4,8	4,8	5,0	4,9
198	4,9	4,8	4,9	4,8
250	4,8	4,9	4,8	4,8
302	4,9	4,9	4,8	4,9
354	4,9	4,8	4,8	4,8
406	4,8	5,0	5,0	4,9
458	4,9	4,8	4,9	4,8
510	4,9	4,8	4,8	4,8
562	4,8	4,8	4,9	4,8
614	4,9	4,9	4,8	4,9
666	4,8	4,9	4,8	4,8
718	4,9	4,8	4,7	4,8
770	4,8	4,9	4,8	4,8
			Moyenne totale =	4,8

Tableau de l'analyse de variance pour l'argent

Source de variation	Degrés de liberté	Carré moyen
Entre flacons	14	$4,262 \times 10^{-3}$
Intraflacon	30	$5,278 \times 10^{-3}$
Total	44	
Valeur F calculée	= 0,808	
F,95(14,30)	= 2,037	

L'hypothèse nulle à l'effet qu'il n'y ait pas de différence entre les flacons est acceptée pour l'argent

ANNEXE B

LABORATOIRES PARTICIPANTS

LABORATOIRES PARTICIPANTS

Atlantic Analytical Services Ltd.
Saint Jean (Nouveau-Brunswick)
M.L. Harley

Bondar-Clegg and Company Ltd.
North Vancouver (Colombie-Britannique)
R.K. Rogers

Bondar-Clegg and Company Ltd.
Ottawa (Ontario)
P. Haulena

Brenda Mines Limited
Peachland (Colombie-Britannique)
D. Perkins

CANMET, Énergie, Mines et Ressources Canada
Laboratoires des sciences minérales
Ottawa (Ontario)
(3 analystes indépendants)

Chemex Labs. Ltd.
North Vancouver (Colombie-Britannique)
B.L. Twaites

Falconbridge Nickel Mines Ltd.
Metallurgical Laboratories
Thornhill (Ontario)
W.L. Ott

Geological Survey of India
Central Chemical Laboratory
Calcutta (Inde)
A.N. Chowdbury

Hudson Bay Mining and Smelting Company Ltd.
Flin Flon (Manitoba)
W.W. Henderson

Lakefield Research of Canada Ltd.
Lakefield (Ontario)
D.M. Wyslouzil

MINTEK
Randburg (Afrique du Sud)
E.J. Ring

Centre de recherche Noranda
Pointe-Claire (Québec)
J.D. Kerbyson

Nuclear Activation Services Ltd.
Hamilton (Ontario)
E.L. Hoffman

Ontario Ministry of Natural Resources
Geoscience Laboratories
Toronto (Ontario)
C. Riddle

Surinam Government Geolcgical and Mining Services
Paramaribo (Surinam)
K.E. Burke

X-ray Assay Laboratories Ltd.
Don Mills (Ontario)
E.J. Brooker